

平成22年 5月28日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19310053

研究課題名（和文） 固体粒子分散—水系電解による環境負荷0合成プロセスの開発

研究課題名（英文） Electrolysis in solid particles disperse water systems directed toward environmental stress 0 processes

研究代表者

田中 秀雄（TANAKA HIDEO）

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：60032950

研究成果の概要（和文）： 水中で機能するメディエーター（I）を含む水溶液を分散媒、基質とメディエーター（II）を吸着あるいは固定化した固体粒子（シリカゲル、ポリマー粒子、活性炭など）を分散相とする固体粒子分散—水系電解法について組織的な研究を行い、ろ過—洗浄—濃縮といった簡便な操作で生成物を分取、水溶液（分散媒）と固体粒子（分散相）を回収・再利用する、実質的に廃棄物のない環境負荷0合成プロセスを開発した。

研究成果の概要（英文）： Electrosyntheses in disperse systems with aqueous solutions of mediator (I) as disperse media and substrates and mediator (II)-adsorbed and/or -immobilized solid particles (silica gel, polymer particles, and active carbon) as disperse phases have been intensively investigated, thereby, offering totally closed electrolysis systems without consumption of any chemicals.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2008年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2009年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
総計	12,700,000	3,810,000	16,510,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術、環境材料

キーワード：環境負荷低減技術、環境負荷0合成プロセス、固体粒子分散—水系電解、水系電解、シリカゲル、ポリマー粒子、ナノエマルジョン

1. 研究開始当初の背景

環境負荷0有機合成プロセスに向けた研究は21世紀を迎えた有機合成分野の最も重要な研究課題の一つである。その一環として汎用される環境負荷の大きい有機溶媒に変わる環境調和型反応溶媒として超臨界流体やイオン液体あるいは水などが検討されて

いる。中でも水は、安全、無害、不燃で取り扱いやすく、且つ、安価に大量に入手でき、まさに環境負荷0の反応媒体として理想的な溶媒である。しかし、多くの有機化合物は水に馴染みにくく、不溶の有機化合物をいかに水中で取り扱うか、新しい工夫が求められるところである。新しい反応場としての水系

反応場に着眼した水中での有機合成は、今日的なテーマとして活発な研究が展開されているが、必ずしも環境負荷0プロセスを指向した研究ではない。実際、反応媒体(水溶液)の回収、再利用プロセスを含む環境負荷0プロセスに繋がる研究がほとんど進捗していないのが現状であり、反応後の廃棄物の取り扱いも含めた環境負荷0プロセスの本格的な研究が待望されていた。

2. 研究の目的

有機電解合成は電極近傍での電子の授受により反応が始まるので、酸化剤や還元剤などの反応剤が不要で、廃棄物の少ない環境調和型合成プロセスとして大きな期待を集めている。しかし、実際には、有機電解合成の多くが第4級アンモニウム塩などの支持塩を含む極性有機溶媒中で行われるので、生成物の分離・精製の操作は煩雑となり、支持塩や溶媒の回収・再利用は困難で、これらを含む大量の廃棄物(排水)が発生することは避けられない。有機電解合成の本来持つ特長を生かしながら、真に力量ある環境調和型合成法とするためには極性有機溶媒にかわる新しい環境負荷の小さい電解媒体(溶媒)の開発が不可欠である。本研究は、水中での有機合成と有機電解合成とを融合するもので環境負荷0プロセスへの新しいアプローチである。即ち、全てのケミカルをリサイクルすることを念頭に“水中で電気を流すだけでほしいものをつくる”固体粒子分散一水系電解法を開発することを目的とする。これにより、従来の支持塩を含む極性有機溶媒中での電解では避けられなかった煩雑な分離・精製操作や極性有機溶媒を含む難処理性廃棄物の問題を一挙に解決する新しい合成プロセスを提供する。

2. 研究の方法

本研究課題の“固体粒子分散一水系電解法の開発”のカギは反応に必要な電子移動系をいかに構築するかにかかっている。本電解法を、高選択的官能基変換や炭素炭素結合形成反応に適用できる汎用的な環境負荷0プロセスにするために、水中で機能するメディエーター及びメディエーター固定化固体粒子(分散相)の探索を行った。具体的には、アルコールの酸化、オレフィンのワッカー型酸化、ハロゲン化アリの還元的脱ハロゲン化等をプローブに、①分散相となるメディエーター固定化固体粒子(シリカゲル、ポリマー粒子、活性炭)の設計・調製、②水系メディエーターの設計・調製、③これらを分散相や分散媒に用いる固体粒子分散一水系電解を行い、目的の反応を効率よく行うための必要条件、さらには最適条件の解明を行った。また、環境負荷0プロセスへのアプローチとして水系メディエーターを含む水溶液(分散媒)および固体粒子(分散相)の回収・循環について

合わせて検討した。

3. 研究成果

固体粒子分散一水系電解は有機溶媒が一切不要で、固体粒子が水中に機械的に分散されるので分散相形成のための界面活性剤等は不要であり、また、電解が終わったあとで分散相(固体粒子)をろ別しアセトンなどの適当な有機溶媒で洗うだけで生成物を得ることができる。さらに、分散相と分散媒(水溶液)は容易に回収・再利用できるので、廃棄物を全く発生しない完全クローズド系が構築できる特長がある(図3-1)。以下、*N*-オキシルをメディエーターとするアルコールの電解酸化を取り上げ、固体粒子分散一水系電解を概説し、その特長について述べる。また、循環型の乳化剤を用いる「O/W-エマルション系」あるいは「O/W-ナノエマルション系」などの新しい水系反応場を開発したので、以下に順次紹介する。

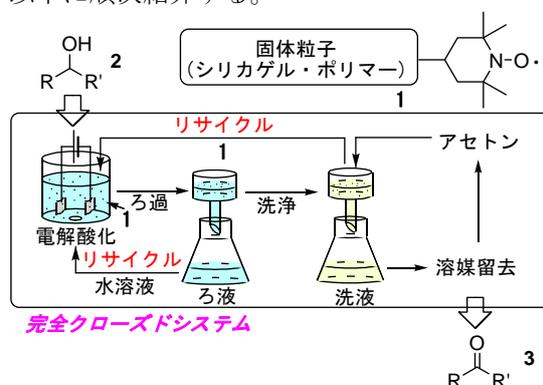


図 3-1. 固体粒子分散一水系電解

(1) シリカゲル分散一水系電解

シリカゲル(カラムクロマト用、Merck Silica Gel 60、230-400 mesh)は広い比表面積(480-540 m²/g)を持ち、その吸着相に有機化合物を担持できる。このシリカゲルは水中では弱酸性から弱アルカリ性の範囲(pH = 4-10)で比較的安定である。また、その表面を化学修飾することにより疎水性・両親媒性・酸・塩基性などを付与することができ、さまざまな性質を持つシリカゲルを容易に調製することができる。

N-オキシルを固定化したシリカゲル **1a** は、図 3-2 に示す方法で調製したこの *N*-オキシル固定化シリカゲル **1a** (500 mg) にアルコール **2a** (1 mmol、156 mg) を吸着させ、20 w% 臭化ナトリウムを含む飽和重曹水(2 mL)に分散し、二枚の白金電極を付したビーカー型電解槽中で定電流電解(30 mA/cm²)した。2.5 F/mol の電気量を通電したのち、ろ過によりシリカゲル **1a** と水溶液とを分離し、ついで **1a** をアセトンで洗浄し、洗液を濃縮することにより、目的とするケトン **3a** を収率 94% で得た。水溶液からは **2a** や **3a** はほとんど得られなかったため、このシ

リカゲル-水分散系では原料 **2a** がシリカゲル **1a** に吸着され、その吸着相で酸化反応が進行し、生成物 **3a** もまたシリカゲル **1a** に吸着されていることがわかる。

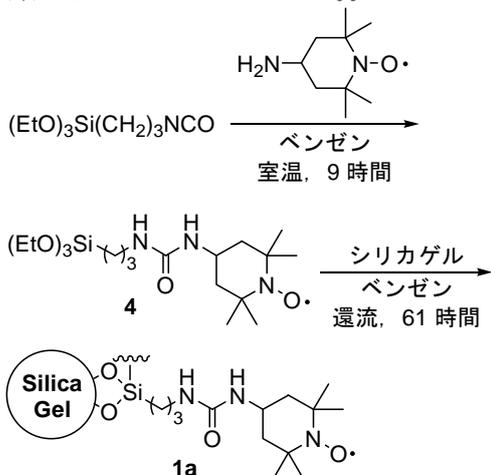


図 3-2. *N*-オキシル固定化シリカゲルの調製

N-オキシル固定化シリカゲル **1a** (500 mg) にアルコール **2a** (1 mmol, 156 mg) を吸着させ、20 w% 臭化ナトリウムを含む飽和重曹水 (2 mL) に分散し、二枚の白金電極を付したビーカー型電解槽中で定電流電解 (30 mA/cm²) した。2.5 F/mol の電気量を通電したのち、ろ過によりシリカゲル **1a** と水溶液とを分離し、ついで **1a** をアセトンで洗浄し、洗液を濃縮することにより、目的とするケトン **3a** を収率 94% で得た。水溶液からは **2a** や **3a** はほとんど得られなかったため、このシリカゲル-水分散系では原料 **2a** がシリカゲル **1a** に吸着され、その吸着相で酸化反応が進行し、生成物 **3a** もまたシリカゲル **1a** に吸着されていることがわかる。いくつかのアルコールの酸化に適用した結果を表 3-1 に示す。

表 3-1. *N*-オキシル固定化シリカゲル分散-水系を用いるアルコールの電解酸化

実験	アルコール 2	収率 3/%	実験	アルコール 2	収率 3/%
1		94	4		86
2		83	5		79 ^a
3		83			

^a 4-クロロ安息香酸 (2%) が副生した

シリカゲル分散-水系電解の大きな特長は、回収したシリカゲル **1a** および水溶液を繰り返し利用することができることにある。回収した分散相 **1a** および分散媒 (水溶液) はそのまま次の反応に用いることができる。

化合物 **2a** の酸化を繰り返し行った結果を表 3-2 に示す。5 回の繰り返し実験の間、ケトン **3a** がほぼ定量的に得られている。このように、使用した *N*-オキシル固定化シリカゲル **1a** および水溶液が循環・再利用でき、アルコールの酸化を廃棄物のない完全クロードシステムで行えることが実証された。

表 3-2. *N*-オキシル固定化シリカゲル分散-水系でのアルコール **2a** の電解酸化—繰り返し実験—

実験	収率 3a /%
1 回目	94
2 回目	92
3 回目	95
4 回目	92
5 回目	93

この分散系でのアルコールの電解酸化では、図 3-3 に示すように、二つのメディエータ ([Br⁻]/[Br⁺], [N-O[•]]/[⁺N=O]) が働く。まず水溶液中で [Br⁻] が陽極上で二電子酸化を受けて酸化型の活性種 [Br⁺] (Br₂, NaOBr, etc) となる。この [Br⁺] がシリカゲルに固定化された *N*-オキシル ([N-O[•]]) を酸化してオキソニウム ([⁺N=O]) を与える。最後に、[⁺N=O] がアルコール **2** を酸化して、相当するカルボニル化合物 **3** を与える。

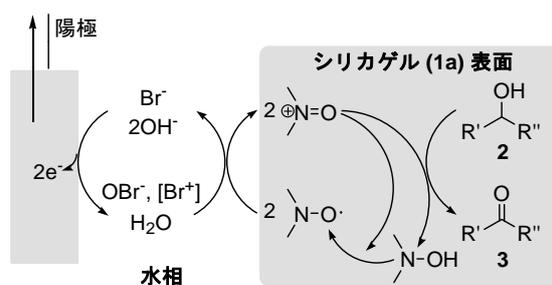


図 3-3. *N*-オキシル固定化シリカゲル分散-水系でのアルコールの電解酸化

(2) ポリマー粒子分散-水系電解

ポリマー粒子分散-水系では、水に溶けにくい基質や生成物はポリマー表面に付着するので、ポリマー粒子は有機化合物を担持する良い分散相になることが期待できる。また、ポリマーは構造の修飾が容易で、水との界面の性質や機械的強度などを設計し易い等の特長を持つ。いくつかのポリマー粒子に *N*-

オキシルを固定化し、それを分散相とするアルコールの水系電解酸化について検討した。

① *N*-オキシル固定化ポリエチレン粒子分散-水系電解

ポリエチレンは繊維・フィルム・チューブ・ビーズなど、多様な形態のものが入手できる。ポリエチレンを発煙硝酸で処理 (80 °C, 1 時間) してカルボキシル基を導入し¹¹⁾、これを手掛かりに、*N*-オキシル固定化ポリエチレン **1b** を調製した (図 3-4)。

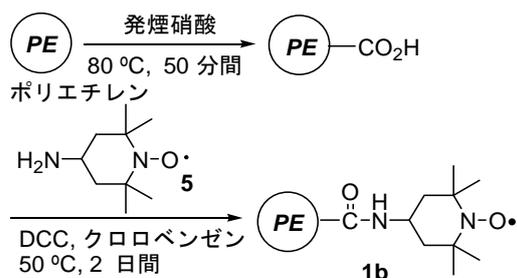
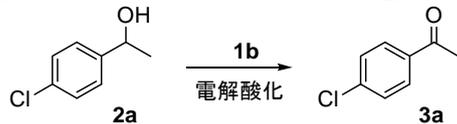


図 3-4. *N*-オキシル固定化ポリエチレン **1b** の合成

N-オキシル固定化ポリエチレン **1b** (500 mg) とアルコール **2a** (110 mg, 0.7 mmol) とを 20 w% 臭化ナトリウムを含む飽和重曹水 (5.5 mL) に加え、10 分間かき混ぜた。この混合物に定電流電解条件下 (30 mA/cm²)、2.5 F/mol の電気量を通電した。反応混合物をろ過し、**1b** を酢酸エチルで洗浄し、水溶液は酢酸エチルで抽出した。これらの洗液と抽出液とをひとまとめにしてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、ケトン **3a** を収率 93% で得た。

つぎに、回収されるポリマー粒子 **1b** および水溶液を用いて、繰り返し **2a** の電解酸化を行った。5 回の繰り返し実験では **3a** の収率は 89–94% でほとんど変化がなかった (表 3-3)。後処理で洗液・抽出液として用いる有機溶媒は回収・再利用できるので、廃棄物のない完全クローズド系が構築できる。

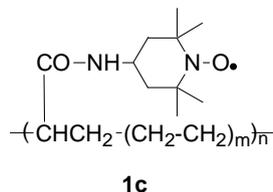
表 3-3. *N*-オキシル固定化ポリエチレン分散-水系でのアルコール **2a** の電解酸化



実験	1b (mg)	収率 3a / %
1 回目	468	93
2 回目	461	92
3 回目	459	94
4 回目	451	89
5 回目	439	94

② *N*-オキシル固定化ポリ(エチレン-*co*-アクリル酸) 分散-水系電解¹²⁾

ポリ(エチレン-*co*-アクリル酸) (Aldrich, 5 w% アクリル酸) は比重は 0.930 で、親水基 (カルボキシル基) を含むので水中に均一に分散することが特長である。前述と同様な方法でこのポリマー粒子へ *N*-オキシル基を導入し、*N*-オキシル固定化ポリ(エチレン-*co*-アクリル酸) **1c** を調製した。



つぎに、調製したポリマー粒子 **1c** を分散相に用いてアルコール **2a** の水系電解酸化を行ったところ、ケトン **3a** を収率 93% で得た。また、この回収される **1c** および水溶液を用いて、繰り返し電解酸化を行ったところ、5 回の繰り返し実験では **3a** の収率は 89–94% で大きな変化はなかったが、一部粒子が壊れ、粒子が粉体状に変わり、若干の回収量の減少が認められた。

③ 剛直性高分子 (PBZT) 分散-水系電解

ポリマー粒子分散-水系電解の特長は、*N*-メディエーターを固定化したポリマー粒子が繰り返し利用できることで、この特徴を生かすためには、繰り返し利用に耐える強固なポリマー粒子 (分散相) が望まれる。

poly(*p*-phenylene-*co*-benzobisthiazole network polymer (PBZT_{NT}) は機械的に強固な剛直性高分子で、水系電解における分散相として興味深い (図 3-5)。分枝あるいは末端のカルボキシル基を手掛かりに、*N*-オキシル基の導入し、強固な分散相 **1d** を調製した。

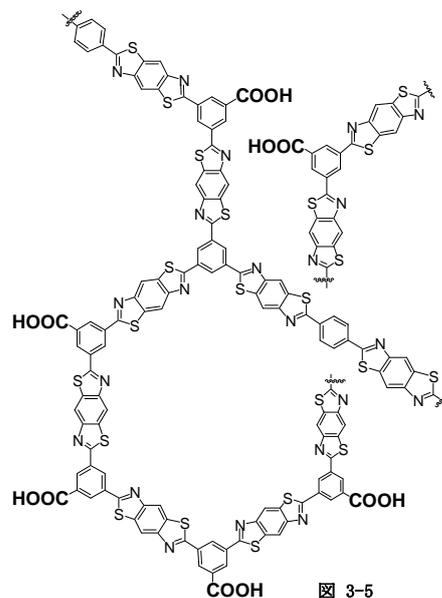


図 3-5

繰り返しが 30 回を超えるとケトン **3a** の収率は 50% 程度にまで低下するが、回収したポリマー粒子(PBZT_{NT})に再び *N*-オキシル固定化処理を行うと、高収率で **3a** を与えた(図 3-6)。*N*-オキシル固定化 PBZT_{NT}は強固でその形状にはほとんど変化がなく、実用的なポリマー分散相となることがわかった。

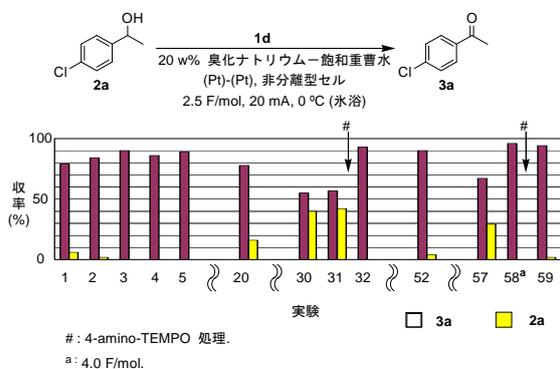


図 3-6. ポリマー粒子(PBZT_{NT})分散—水系電解

(3) Oil-in-Water-エマルジョン系電解

水中で水になじまない有機化合物を取り扱う有効な方法として、O/W-エマルジョン系があげられる。しかし、従来の O/W-エマルジョン系の電解では、乳化剤を含む水の取り扱いが煩雑で、生成物の分離や乳化剤を含む廃液の処理が問題となり、実用化を妨げてきた。これらの問題を解決するために、われわれは水溶性 *N*-オキシル誘導体 **4** を調製し、これらをメディエータとする O/W-エマルジョン系電解を開発した。これらの水溶性 *N*-オキシル誘導体 **4** は、電解のメディエータあるいは乳化剤として機能し、効率良い電子移動と O/W-エマルジョン系の形成に寄与するとともに、反応終了後は、簡単な液/液抽出で容易に生成物を分離することができる。この際、**4** はほとんど水溶液中に含まれるので、回収した **4** を含む水はそのまま次の電解メディアとして再利用できる(図 3-7)。

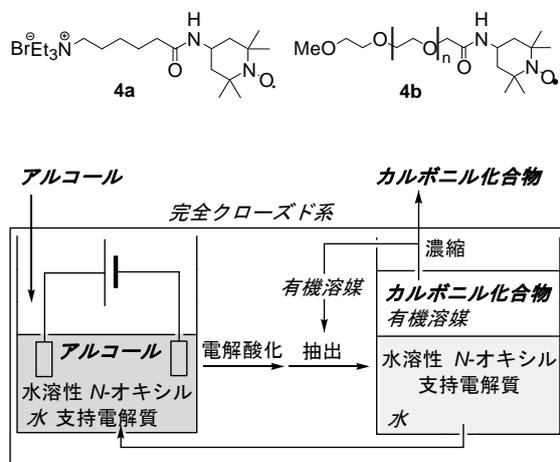
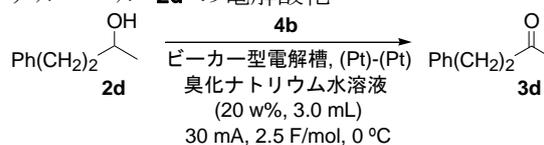


図 3-7. 水溶性メディエータを用いる電解

一例を以下に示す。水溶性 *N*-オキシル **4b** とアルコール **2d** とを臭化ナトリウムを含む水中に加えてかき混ぜると白濁し、O/W-エマルジョンが形成した。これに 0 °C で 30 mA の定電流条件下、2.5 F/mol の電気量を通電した。電解終了後、酢酸エチルで抽出することにより、相当するケトン **3d** を収率 96% で得た(表 3-4, 実験 1)。このとき **4b** は抽出液にはほとんど含まれず、分離した **4b** を含む水溶液はそのまま繰り返し電解酸化に用いることができる(実験 2-5)。**3d** の収率はほとんど変わらず、廃棄物のない新しい完全クローズド系ができることがわかった(実験 2-5)。

表 3-4. 水溶性 *N*-オキシル **4b** を用いたアルコール **2d** の電解酸化



実験	収率 3d (%)	回収率 2d (%)
1	96	4
2	90	9
3	94	6
4	94	4
5	92	8

(4) Oil-in-Water ナノエマルジョン系電解

ポリエチレングリコール (PEG) や糖類のような、両親媒性のアルコールは、水中に加えるとナノサイズのエマルジョンを生成することを見つけた。このようなアルコールの水溶液にさらに TEMPO を添加すると、TEMPO を含む O/W-ナノエマルジョンが形成される(図 3-8)。

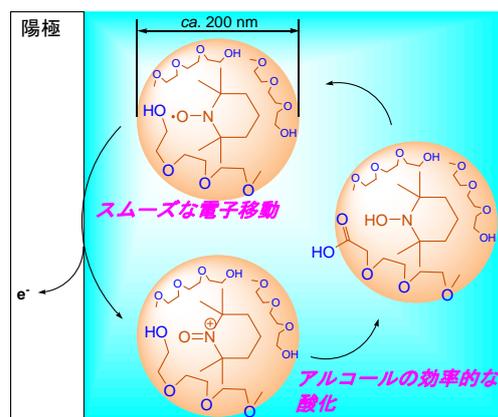


図 3-8. TEMPO-アルコールナノエマルジョン

この両親媒性のアルコールの O/W-ナノエマルジョンを二枚の白金電極を付したビーカー

一型の電解槽で、30 mA の定電流条件下、4.5 F/mol 通電すると、アルコールの酸化が起こり、相当するカルボン酸が収率よく得られることがわかった (表 3-5)。

表 3-5. O/W-ナノエマルジョン系電解

実験	基質	F/mol	収率 (回収率)		
			生成物	%	
両親媒性					
1	2j (n = 1)	4.5		96 (- ^a)	
2	2k (n = 2)	4.5		99 (- ^a)	
3	2l (n = 6)	4.5		90 (- ^a)	
4	2m (n = 2)	9.0		94 (- ^a)	
5	2n (n = 8)	9.0		99 (- ^a)	

(5) おわりに

固体粒子分散一水系電解法は多様かつ特異な反応場を提供し、アルコールの酸化の他、オレフィンのワッカー型酸化やハロゲン化アリールの還元・脱ハロゲン化などにも適応できる。また、ろ過・洗浄・抽出など簡便な操作で生成物を分離でき、しかも分散相 (固体粒子)・分散媒 (水溶液) とともに回収・再利用できるため、廃棄物のない環境負荷 0 合成プロセスの開発や、さらには自動合成・マイクロリアクターへの展開が期待できる。また、水溶性メディエータを活用する Oil-in-Water-エマルジョン系あるいは水中で糖やポリエチレングリコールなどの両親媒性アルコールが形成するナノエマルジョン系の電解は、新しい完全クロード系分子変換法として大きな可能性を秘めている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

① H. Tanaka, M. Kuroboshi, K. Mitsudo, Design of Redox-Mediatory Systems for Electro-Organic Synthesis, *Electrochemistry*, 査読有, Vol. 77, 2009, pp. 1002-1009

② 田中秀雄, 黒星 学, 電極での電子移動を駆動力とするクリーンな水中酸化法の開発と応用, *科学と工業*, 査読有, Vol. 83, No. 5, 2009, pp. 206-214.

③ M. Kuroboshi, K. Goto, H. Tanaka, Electrooxidation of Alcohols in N-Oxyl-Immobilized Silica Gel/Water Disperse System: Approach to Totally Closed System, *SYNTHESIS*, 査読有, 2009, No. 6, pp. 903-908.

④ K. Mitsudo, H. Kumagai, F. Takabatake, J. Kubota, H. Tanaka, Anionic WS-TEMPO-mediatory electrooxidation of

alcohols in water: halide-free oxidation directed towards a totally closed system, *Tetrahedron Letter*, 査読有, Vol. 48, 2007, pp. 8994-8997.

⑤ K. Mitsudo, T. Kaide, E. Nakamoto, K. Yoshida, H. Tanaka, Electrochemical Generation of Cationic Pd Catalysts and Application to Pd/TEMPO Double-Mediatory Electrooxidative Wacker-Type Reaction, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有, Vol. 77, 2009, pp. 1002-1009.

⑥ T. Yoshida, M. Kuroboshi, J. Oshitani, K. Goto, H. Tanaka, Electroorganic Synthesis in Oil-in-Water Nanoemulsion: TEMPO-Mediated Electrooxidation of Amphiphilic Alcohols in Water, *SYNLETT*, 査読有, 2007, No. 17, pp. 2691-2694.

[学会発表] (計 27 件)

① T. Yamamoto, M. Kuroboshi, H. Tanaka, Amphiphilic Viologen in Water: Electro-generation of Organic Reductants in Water and Application to Reductive Coupling of Ar-X, 217th ECS Meeting, April 26, 2010, Vancouver, Canada.

② M. Kuroboshi, N. Hara, H. Tanaka, Ni-Catalyzed Electroreductive Dehalogenation of Aryl Halides on an Activated Carbon Adsorbing Layer, 216th ECS Meeting, October 4-9, 2009, Vienna, Austria.

③ 家現大輔, 白神卓也, 光藤耕一, 田中秀雄, Pd/TEMPO 複合メディエータ系を用いたアリールボロン酸及びアリールボロン酸エステルの電解ホモカップリング反応, 日本化学会第 89 春季年会、平成 21 年 3 月 27-30 日、日本大学、船橋。

④ 黒星 学, 山本貴嗣, 青木孝之, 田中秀雄, ビオロゲン誘導体の水中での電解還元による有機還元剤の調製と反応、電気化学会第 76 回大会、平成 21 年 3 月 29-31 日、京都大学。

[ホームページ]

<http://achem.okayama-u.ac.jp/eoc/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 秀雄 (TANAKA HIDEO)
岡山大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号: 60032950

(2) 研究分担者

黒星 学 (KUROHOSHI MANABU)
岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号: 30242316
光藤 耕一 (MITSUDO KOICHI)
岡山大学・大学院自然科学研究科・助教
研究者番号: 30242316